Ueber die Charakterisierung von Schmelzflüssen mit Hilfe der Konstanten der inneren Reibung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Wilhelm Treitschke,
aus **Erfurt.**

Leipzig
Druck von Bruno Georgi.
1905.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Beckmann und Ostwald.

Leipzig, den 16. Januar 1905. Der Procancellar.
Seeliger.

Meinem Vater.

„Die stöchiometrischen Ergebnisse der Bestimmungen von Reibungskonstanten flüssiger Stoffe sind", — wie Ostwald[1]) schreibt — „obwohl von einzelnen Forschern viele Mühe auf ihre Messung verwendet worden ist, bisher noch nicht in eine irgendwie allgemeine Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung und Konstitution gebracht worden." Auf einzelnen kleineren Gebieten jedoch sind verschiedentlich Erfolge erzielt worden, insofern sich bestimmte Regeln aufstellen liessen, die mehrfach zur Lösung von Fragen chemischer Natur verwendet werden konnten.

So hat unter anderen Brinkmann[2]) die innere Reibung von Gemischen einiger Verbindungen untersucht, die sich nicht nur im flüssigen Zustand in jedem Verhältnis mischen, sondern auch sonst in vielen Beziehungen die grösste Uebereinstimmung zeigen. Es war dies die Reihe Dibenzyl, Stilben, Azobenzol, Benzylanilin, Benzalanilin. Diese Stoffe sind isomorph und bilden in jedem Verhältnis Mischkristalle, auch zeigen sie grosse Uebereinstimmung in ihrer Zusammensetzung und chemischen Konstitution. Schliesslich ist der Wert für das Molekulargewicht bei ihnen fast derselbe. Auch die Konstante ihrer

[1]) Ostwald: Grundriss der allgemeinen Chemie, III. Auflage, S. 156.

[2]) Brinkmann: Die innere Reibung als Hilfsmittel u. s. w. Dissertation. Leipzig 1903.

inneren Reibung ist nahezu die gleiche, wenn man als Vergleichstemperatur nach dem Vorgehen von Beck[1]) eine dicht über dem Schmelzpunkt liegende Temperatur wählt. Es ist daher ihre molekulare innere Reibung (berechnet nach der Formel:

$$\text{innere Reibung} \times \text{Molekularvolumen}$$

$$\left(\text{— Molekularvolumen} = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{spezifisches Gewicht}} \text{ —}\right)$$

proportional dem Molekularvolumen selbst.

Die von Brinkmann aus den Bestimmungen der Konstanten der inneren Reibung von Gemischen der obengenannten Substanzen gefundenen Regeln sind folgende:

„Die innere Reibung dieser Gemische dicht beim Schmelzpunkt ist eine lineare Funktion der Konzentration, falls die Schmelztemperaturen dieser Regel entsprechen. In den Fällen, wo die Schmelztemperatur nicht der Mischungsregel folgt, nimmt auch der Wert für die innere Reibung einen dieser Kurve entsprechenden Verlauf. Dagegen ergeben sich bei den Temperaturen der Mischungsregel wieder lineare Werte für die innere Reibung.“

Die bei der ebenerwähnten Reihe gefundenen Regelmässigkeiten legten es nahe, zu untersuchen, ob nicht ähnliche Regelmässigkeiten bei Verbindungen von sehr wechselndem Molekulargewicht und spezifischem Gewicht, mithin auch wechselndem Molekularvolumen existierten. Die zu untersuchenden Stoffe mussten natürlich isomorph, vollkommen mischbar und von ähnlicher chemischer Zusammensetzung sein. Auch empfahl es sich, die Untersuchung an nicht stark dissoziierten Verbindungen vorzunehmen.

Diesen Bedingungen entspricht ein Gemisch von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid. Diese mischen sich im

[1]) Beck: Beiträge zur inneren Reibung von Flüssigkeiten u. s. w. Zeitschr. f. physikal. Chemie 48, S. 641.

flüssigen Zustand in jedem Verhältnis und bilden, wie die Untersuchungen von Reinders[1]) zeigen, eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. Ihre Zusammensetzung ist eine ähnliche, wenngleich der Unterschied ihrer Molekulargewichte naturgemäss ein grösserer ist (bei $HgBr_2 = 360.3$, bei $HgJ_2 = 454.1$). Günstig für ihre Untersuchung liegen ferner ihre Schmelzpunkte ($HgBr_2$ Sm. P. $= 236.5^0$, HgJ_2 Sm. P. $= 255.4^0$), denn sie sind erheblich niedriger wie die der allermeisten anderen anorganischen Salze.

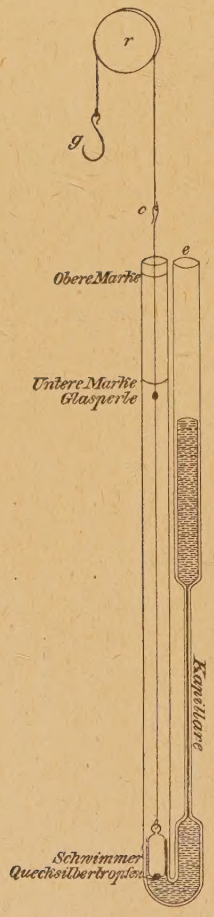
Zur Bestimmung ihrer inneren Reibung gedachte ich mich des von Beck[2]) angegebenen Apparats zu bedienen, der für die Untersuchung undurchsichtiger Substanzen bestimmt ist, da sich dieser Apparat vollständig in einem Thermostaten unterbringen lässt und dabei eine Beobachtung der Durchflusszeit ausserhalb des Thermostaten gestattet. Ich konnte diese Vorrichtung jedoch nicht benutzen, weil in dem mir zur Verfügung stehenden Thermostaten — siehe Seite 9 — die Röhren zur Aufnahme der Untersuchungsgefässe zu eng für diesen Apparat waren. Ferner erfolgt die Vermittelung der Beobachtung nach aussen bei dem Beck'schen Apparat durch enge Röhren. Da nun sowohl Quecksilberbromid wie Quecksilberjodid bereits bei ihrem Schmelzpunkt merklich verdampfen, wurde die Beobachtung sehr bald durch Sublimation von Substanz in diese engen Röhren unmöglich gemacht.

Ich konstruierte mir deshalb einen Apparat mit Uebermittelung der Beobachtung nach aussen durch eine Schwimmervorrichtung (siehe folgende Seite). Die Figur zeigt den Apparat fertig zu einer Messung. Durch die Oeffnung e ist die Flüssigkeit angesaugt worden, sie beginnt jetzt durch die Kapillare

[1]) Reinders: Mischkristalle von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid, Zeitschr. f. physikal. Chemie 32, S. 494.

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 48, S. 651.

zu fliessen und den Schwimmer in die Höhe zu treiben. Dieser Schwimmer ist aus Glas und hat innen einen Tropfen Quecksilber, damit er besser in senkrechter Stellung bleibt. Mit ihm ist ein Glasfaden durch eine Schlinge verbunden, von dessen oberem Ende c, ebenfalls einer Schlinge, ein Seidenfaden über die Rolle r läuft und in einem Gegengewicht g endigt. Dieses Gegengewicht besteht aus einem Stück Draht, sodass sich sein Gewicht durch Anhängen eines weiteren Stückes oder durch Abschneiden eines Stückes leicht verändern lässt. Da man hierdurch den Schwimmer ausbalanzieren kann, ist es nicht nötig, dass letzterer leichter wie die Flüssigkeit ist. Die Verbindung zwischen dem über die Rolle laufenden Seidenfaden und dem Schwimmer muss eine starre sein, der genaueren Ablesung halber und auch, um den Schwimmer vor der Messung herunter drücken zu können, da er des leichten Gangs während der Messung wegen so ausbalanziert ist, dass er hierbei ohne Klemmen beweglich ist, infolgedessen aber nicht von selbst abwärts sinkt, wenn die Flüssigkeit durch die Kapillare hochgesaugt wird. Der Glasfaden trägt oben an einer geeigneten Stelle eine schwarze Perle als Marke. Diese stellte ich mir aus Wasserglas her, das ich mit einem Stückchen Holzkohle auf einem Tontellerscherben verrieben hatte.



Die Ausführung einer Messung gestaltete sich kurz folgender-

massen. Bei e wurde gesaugt und dabei von Zeit zu Zeit der Glasfaden hinabgedrückt bis sich die schwarze Glasperle unter der unteren Marke befand. Dann wurde mit Saugen aufgehört und nun mit einer Rennuhr die Zeit festgestellt, in welcher die Perle von der unteren zur oberen Marke stieg. Die erhaltenen Zeiten fielen gut übereinstimmend aus, wenngleich nicht in dem Grade wie bei der gewöhnlichen Ostwald'schen Reibungsröhre mit ihrer direkten Ablesung.

Zur Prüfung der Vorrichtung stellte ich Kontrollversuche an, indem ich Wasser und Anilin — bei beiden Versuchen dasselbe Anilin — bei 25° sowohl mit der Reibungsröhre gewöhnlicher Form wie auch mit der Schwimmerröhre untersuchte. Die Zahlen (Tabelle 1) differieren etwas, und zwar in demselben Sinne und in demselben Grade wie bei der Beck'schen Vorrichtung.

Die Schwimmerröhre wurde in einem Bodenstein'schen Paraffinthermostaten[1]) derart untergebracht, dass nur ihr oberer Teil mit den beiden Marken herausragte.

Ein teilweises Erstarren der in der Schwimmerröhre befindlichen Schmelze machte sich sofort nach aussen hin dadurch bemerkbar, dass die an dem Glasfaden befindliche Marke nicht mehr so hoch stieg wie vorher, weil beim Ansaugen der Schmelze ein Teil derselben in der weiten Röhre über der Kapillare erstarrt war. Diese Erscheinung trat stets plötzlich ein und bildete daher eine Kontrolle der Messung der Temperatur im Inneren des Thermostaten. Die Schmelzen der untersuchten beiden Salze zeigen kaum Unterkühlungserscheinungen und gehen daher direkt unter ihrem Schmelzpunkt in den festen Zustand über.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts der untersuchten

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 30, S. 119.

Schmelzen erfolgte nach der Auftriebsmethode durch ein ähnliches Verfahren wie bei Brunner[1]), indem hierzu der Gewichtsverlust eines in die Schmelze eingetauchten an einer Wage hängenden Körpers benutzt wurde. Dieser Tauchkörper war aus Glas und fast vollständig mit Quecksilber gefüllt. Auf-

Tabelle 1.

Vergleichsversuche über die Durchflusszeiten in der gewöhnlichen Reibungsröhre und der Schwimmerröhre.

Durchflusszeiten in Sekunden	Wasser	Anilin
Gewöhnliche Reibungsröhre	16.51	67.63
Schwimmerröhre	18.30	72.45

Verhältnisse der Durchflusszeiten Zeit für Wasser = 1	Wasser	Anilin
Gewöhnliche Reibungsröhre	1	4.10
Schwimmerröhre	1	3.96

gehängt war er mit einem Eisendraht, da sich ja Eisen nicht amalgamiert.

Die Messungen der inneren Reibung (Tabelle 2) sind so berechnet, dass sie auf Wasser von 25° als Einheit bezogen sind. Rücksicht auf die Ausdehnung des Glases wurde nicht genommen, da es sich ja bloss um relative Bestimmungen und deren Vergleichung untereinander handelte. Da es nicht ausgeschlossen war, dass die Form der Schwimmerröhren einen

[1]) Brunner, Die Dichten, geschmolzener Salze usw, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 38, S. 350.

erheblichen Einfluss auf die Reibungsbestimmungen hatte, wurde darauf gehalten, dass die Messungen alle mit derselben Röhre vorgenommen wurden. Wenigstens sind alle in Betracht kom-

Tabelle 2.

Innere Reibung von $HgBr_2$, HgJ_2 und ihrem Gemisch im Verhältnis 59 : 41 Mol.

Untersuchter Stoff	Temperatur	Spezifisches Gewicht	Durchfluss-zeit in Sekunden	η Wasser von $25^0 = 1$
$HgBr_2$ Sm. P. $= 236.5^0$	240^0	5.26	23.15	3.698
	247^0	5.24	20.85	3.321
	258^0	5.22	13.93 *)	2.208
HgJ_2 Sm. P. $= 255.4^0$	258^0	5.34	24.43	3.963
$HgBr_2$ 59 Mol.	220^0	5.36	31.53	5.133
HgJ_2 41 Mol.	247^0	5.29	20.33	3.266
Sm. P. $= 216.1^0$	258^0	5.27	18.03	2.888

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18^0 bezogen. Die Durchflusszeit durch die Reibungsröhre für Wasser bei 25^0 war 32.93 Sekunden.

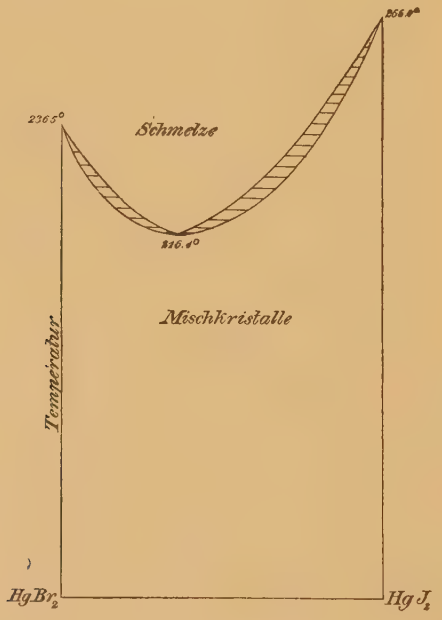
*) Diese Messung ist umgerechnet aus Ablesungen in einer anderen Röhre, wo die Durchflusszeiten waren

bei $240^0 = 19.12$ Sekunden
„ $258^0 = 11.50$ „

menden Substanzen einmal in ein und derselben Röhre untersucht worden. In einem Falle (Tabelle 2, $HgBr_2$ bei 258^0) fand die Messung in einer anderen Röhre statt. Da aber bei 240^0 sowohl in letzterer Röhre wie auch in der sonst benutzten

die innere Reibung von Quecksilberbromid bestimmt wurde, liess sich die in Frage kommende Messung direkt auf die sonstigen beziehen.

Es wurde die innere Reibung von HgJ_2 dicht über seinem Schmelzpunkt (255.4 °) bei 258 °, ferner die von $HgBr_2$ bei



derselben Temperatur, bei 247 ° und dicht über seinem Schmelzpunkt (236.5 °) bei 240 ° bestimmt.

Der Untersuchung von Gemischen beider Salze stellt sich als Schwierigkeit der Umstand entgegen, dass beide beim Schmelzpunkt bereits merklich verdampfen, wodurch die Zusammensetzung der Mischung eine Veränderung erleidet. Nicht der Fall ist dies jedoch bei der Zusammensetzung, die dadurch ausgezeichnet ist, dass sie dem Minimum der Schmelzpunkte entspricht.

Auf dem nebenstehenden der Arbeit von Reinders[1]) entnommenen Diagramm zeigt die obere Kurve die Zusammensetzung der Schmelzen von Mischungen beider Stoffe, die untere die Zusammensetzung der Mischkristalle. Alle Punkte oberhalb der oberen Kurve beziehen sich auf die Schmelzen, alle Punkte unterhalb der unteren Kurve auf die Mischkristalle. Die wagerechten Verbindungslinien geben die Konzentrationen von der Schmelze und den Mischkristallen an, die bei einer bestimmten Temperatur miteinander im Gleichgewicht sind. Die Kurven verlaufen entsprechend dem Roozeboomschen Satz[2]): „Die Schmelze hat im Vergleich zu den Mischkristallen einen grösseren Gehalt an dem Bestandteil, durch dessen Zusatz die Erstarrungstemperatur erniedrigt wird." Es ist also hier links des Minimums die Schmelze reicher an HgJ_2 — das an und für sich der höher schmelzende Bestandteil ist — wie die Mischkristalle, rechts reicher an $HgBr_2$. Im Minimum selbst — bei 216.1° und bei einem Gehalt von 59 Molekularprozent $HgBr_2$ und 41 Molekularprozent HgJ_2 — ist die Zusammensetzung von Schmelze und Mischkristallen die gleiche. Wenn nun aber Mischkristalle und Schmelze von gleicher Zusammensetzung mit einander im Gleichgewicht stehen, so ist dies auch für die Dampfphase beziehungsweise das Sublimat zu folgern. Mit anderen Worten, es verhält sich ein Gemisch von dieser Zusammensetzung bei konstantem Druck wie ein einheitlicher Stoff.

Ich untersuchte deshalb ein solches Gemisch, weil bei ihm eine Entmischung im Sinne der Anreicherung einer Komponente im Rückstand nicht zu befürchten war.

Tabelle 2 gibt die unmittelbaren Ablesungen und die

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 32, S. 497.
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 30, S. 389.

daraus für η berechneten Werte. Ohne weiteres lassen sich aus ihr keine Regelmässigkeiten ableiten. Ich habe nun aus den bei der Temperatur 258° erhaltenen Messungen die molekulare innere Reibung in folgender Weise berechnet. Das Molekularvolumen (der Quotient aus Molekulargewicht und spezifischem Gewicht) ist bei 258°

$$\text{für } HgBr_2 = 69.02 \text{ und}$$
$$\text{für } HgJ_2 = 85.04.$$

Für das untersuchte Gemisch berechnet sich das Molekularvolumen, ebenfalls bei 258°, nach folgender Formel:

$$\frac{\text{Prozentsatz} \times \text{Molekulargew. v. } HgBr_2 + \text{Prozentsatz} \times \text{Mol.-G. v. } HgJ_2}{\text{gemessenes spezifisches Gewicht,}}$$

also

$$\frac{0.59 \times 360.3 + 0.41 \times 454.1}{5.27} = 75.84.$$

Ich erhalte somit als Wert für die molekulare innere Reibung des Gemisches

$$2.888 \times 75.84 = 218.8.$$

Berechne ich die molekulare innere Reibung für die gleiche Zusammensetzung aus den Werten für die einzelnen Komponenten, so habe ich

$$\eta HgBr_2 \times \text{Prozentsatz} \times \text{Molekularvolumen} +$$
$$\eta HgJ_2 \times \text{Prozentsatz} \times \text{Molekularvolumen}$$

oder

$$2.208 \times 0.59 \times 69.02 + 3.963 \times 0.41 \times 85.04 = 228.0.$$

Dieser Wert weicht von dem gefundenen 218.8 nicht mehr ab, als es den Versuchsfehlern nach zu erwarten ist. Hieraus ist zu schliessen, dass die Brinkmannsche Regel: „Die innere Reibung isomorpher Gemische ist eine lineare Funktion der Konzentration“ auch in diesem Falle zutrifft, wo zwischen dem spezifischen Gewicht, dem Molekulargewicht und der chemischen Zusammensetzung der beiden Komponenten

grössere Differenzen bestehen. Es ist in einem solchen Falle allerdings nicht zu erwarten, dass der Reibungswert für die Temperatur, welche der Mischungsregel entspricht, ohne weiteres mit dem arithmetischen Mittel aus den Werten übereinstimmt, welche für die Komponenten bei deren Schmelzpunkten erhalten worden sind. Bei den Untersuchungen von Brinkmann war dies der Fall infolge der grossen Aehnlichkeit in Bezug auf die Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung. In dem angeführten und in ähnlichen Fällen wäre bei gleicher Art der Berechnung der Unterschied in dessen Grösse zu berücksichtigen.

Eine häufig erörterte Frage ist die, ob Razemate in flüssigem Zustande vorkommen oder nicht. Bejaht wird diese Frage von Ladenburg[1]), während von anderen Seiten geltend gemacht wird, dass hierfür noch nirgends ein Beweis erbracht sei, wenngleich natürlich der Umstand stets erwähnt wird, dass das Gegenteil nicht beweisbar ist.

Es ist vielleicht bloss deshalb noch in keinem Fall eine bestimmte Entscheidung getroffen worden, weil zu einem etwaigen Nachweis von Razematen im flüssigen Zustand wenig Mittel zur Verfügung stehen. Es hat deshalb schon Brinkmann[2]) versucht, die im allgemeinen sehr empfindliche Konstante der inneren Reibung zur Lösung dieser Frage zu benutzen. Er untersuchte Schmelzflüsse von d- und l-Kampheroxim sowie von d- und l-Carvoxim — die in festem Zustande keine Razemate, sondern Mischkristalle bilden — in verschiedenen Verhältnissen und fand hierbei stets dieselben Werte. Seine Messungen ergeben also, dass diese Mischungen im flüssigen

[1]) Ladenburg, Ueber Razemie. Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge von F. B. Ahrens, Bd. 8.

[2]) Brinkmann, Dissertation, Leipzig 1903.

Zustand in ihre Komponenten zerfallen sind. Ich untersuchte in ähnlicher Weise Gemische von d- und l-Weinsäuredimethylester, sowie von d- und l-Diacetylweinsäuredimethylester. Diese Stoffe bilden im Gegensatz zu den obengenannten wirkliche razemische Verbindungen[1]).

Die Gemische von d- und l-Weinsäuredimethylester stellte ich mir durch Zusammenschmelzen von d-Weinsäuredimethylester und von Traubensäuredimethylester in entsprechendem Verhältnis her. Sehr störend machte sich hierbei die starke Wasseranziehungskraft und leichte Verseifbarkeit des Weinsäureesters bemerkbar. Trotz Anwendung von Vorsichtsmassregeln bei den Reibungsbestimmungen — es wurden zu beiden Seiten der Reibungsröhre Chorcalciumröhren vorgeschaltet — erhielt ich stets Schwankungen in der Durchflusszeit, wenn ich eine neue Probe untersuchte. Diese Schwankungen sind möglicherweise durch ganz minimale Wassermengen verursacht, denn einmal ist ja die innere Reibung eine sehr empfindlich physikalische Konstante und andererseits dürften gerade die Ester infolge ihrer Konstitution wohl die Stoffe sein, bei denen ein kleiner Wasserzusatz einen verhältnismässig grossen Effekt in dieser Richtung hat. Ich habe mich infolgedessen trotz einer grossen Anzahl von wiederholten Messungen mit geringerer Uebereinstimmung derselben begnügen müssen als es sonst bei Reibungsbestimmungen in derartigen noch ziemlich bequem liegenden Temperaturgebieten der Fall ist.

Das spezifische Gewicht der Schmelzen wurde, wie es bereits Brinkmann getan hat, mit einer Methode bestimmt, die eine Modifikation der Methode der kommunizierenden Röhren ist. In einem U-Rohr befand sich Wasser und in einem anderen die zu untersuchende Schmelze. Letzteres U-Rohr befand sich

[1]) Adriani, Systeme optischer Antipoden Zeitschr. f. physikal. Chemie 33, S. 453.

in einem Bad von entsprechender Temperatur. Zwischen beide Rohre wurde Luft eingepresst, ausserdem wurde der besseren Konstanthaltung dieses Druckes halber noch ein grösseres Gefäss angeschlossen. Die Differenzen der Steighöhen in jedem einzelnen der beiden U-Rohre stehen im Verhältnis der spezifischen Gewichte.

Wegen der grossen Zähigkeit der in Betracht kommenden Stoffe wurden dieselben durch die Reibungsröhre mit Druck[1]) durchgepresst, der in einem grösseren lufterfüllten Gefäss, das mit Filz umgeben war, erzeugt und an einem Wassermanometer abgelesen wurde. Um die Berechnungen möglichst einfach zu gestalten, wurden die angewandten Drucke in das Verhältnis der spezifischen Gewichte der untersuchten Substanzen gesetzt. Infolgedessen wird der angewandte Druck bei der Berechnung von η bei der Multiplikation der Durchflusszeit mit dem spezifischen Gewicht gleich mit berücksichtigt.

Die Resultate der Untersuchungen der Weinsäureester sind auf Tabelle 3 und 4 angegeben. Bei ersterer ist als Untersuchungstemperatur der Schmelzpunkt der höchstschmelzenden Substanz, des reinen Razemats + 1° gewählt worden. Die Werte für η sind wechselnd; jedoch sind die Unterschiede nicht grösser als den Versuchsbedingungen entsprechend und auch nach keiner Seite einseitig hinneigend. Es muss hieraus der Schluss gezogen werden, dass die innere Reibung des d-Weinsäuredimethylesters und des Traubensäuredimethylesters, sowie von Gemischen beider dieselbe ist, eine Tatsache, die sich ungezwungen dadurch erklärt, dass man annimmt, dass das Razemat im Schmelzfluss in seine Komponenten zerfallen ist. Somit sprechen meine Resultate gegen die Existenz von Razemat der Weinsäureester in geschmolzenem Zustand.

[1]) Beck, Zeitschr. f. physikal. Chemie 48, S. 642.

Dasselbe ergibt sich aus Tabelle 4, welche die Untersuchung obiger Substanzen bei einer anderen Temperatur, bei 90°, zeigt.

Tabelle 3.

Innere Reibung des d-Weinsäuredimethylesters und des Traubensäuredimethylesters sowie von Gemischen beider bei 85°.

Untersuchter Stoff	Spezifisches Gewicht	Durchfluss-zeit in Sekunden	Angewandter Druck in mm Wasser	η Wasser von $25^0 = 1$
1. Probe Aktive Verbindung	1.270	121.8	249	14.02
2. Probe	1.268	121.3	248	13.94
95 aktive Verbindung 5 Razemat	1.268	124.0	248	14.25
80 aktive Verbindung 20 Razemat	1.273	121.1	249	13.97
50 aktive Verbindung 50 Razemat	1.273	126.5	249	14.58
Razemat	1.277	125.0	250	14.46

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18° bezogen. Die Aichung der Röhre erfolgte mit Wasser und Anilin bei 25°. Die Durchflusszeiten waren für

Wasser ohne Druck = 30.15 Sekunden
Anilin ohne Druck = 182.8 „
Anilin mit einem Druck von 200 mm Wasser = 44.95 „
Spezifisches Gewicht des Anilins = 1.0214.

Der Vollständigkeit halber füge ich in Tabelle 5 noch die aus den Untersuchungen der eben behandelten Substanzen bei ihren Schmelzpunkten erhaltenen Zahlen bei. Besondere Ergebnisse sind ihr nicht zu entnehmen, jedoch zeigt sie zum

grossen Teil ganz abnorm hohe Werte für die innere Reibung. Es erklärt dies vielleicht die Tatsache, dass die Reibungswerte mehr differieren wie bei anderen Substanzen. Ferner steht der

Tabelle 4.

Innere Reibung des d-Weinsäuredimethylesters und des Traubensäuredimethylesters sowie von Gemischen beider bei 90°.

Untersuchter Stoff	Spezifisches Gewicht	Durchflusszeit in Sekunden	Angewandter Druck in mm Wasser	η Wasser von $25^0 = 1$
Aktive Verbindung	1.254	127.3	491	11.05
90 aktive Verbindung 10 Razemat	1.254	125.0	491	10.85
85 aktive Verbindung 15 Razemat	1.254	124.0	491	10.76
80 aktive Verbindung 20 Razemat	1.254	123.8	491	10.75
75 aktive Verbindung 25 Razemat	1.254	122.0	491	10.59
70 aktive Verbindung 30 Razemat	1.254	121.4	491	10.54

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18° bezogen. Die Aichung der Reibungsröhre erfolgte mit Wasser und Anilin bei 25°. Die Durchflusszeiten waren für

Wasser ohne Druck = 60.40 Sekunden
Anilin ohne Druck = 244.1 „
Anilin mit einem Druck von 400 mm Wasser = 58.38 „
Spezifisches Gewicht des Anilins = 1.0214.

hohe Wert für die innere Reibung des d-Weinsäuredimethylesters bei 49° in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, dass bei ihm das Schmelzen nur ein allmähliches ist, und dass sich sein Schmelzpunkt mit dem gewöhnlichen Verfahren — dem

Verfahren der Schmelzpunktsbestimmung mit einem neben der Thermometerkugel angebrachten Schmelzröhrchen — gar nicht bestimmen lässt, weil man hierbei einen bestimmten Uebergang

Tabelle 5.

Innere Reibung des d-Weinsäuredimethylesters und des Traubensäuredimethylesters sowie von Gemischen beider bei ihren Schmelzpunkten.

Untersuchter Stoff	Temperatur	Spezifisches Gewicht	Durchflusszeit in Sekunden	Angewandter Druck in mm Wasser	η Wasser von $25^0 = 1$
Aktive Verbindung Sm. P. = 48°.	49°	1.317	152.4	516	159.3
80 aktive Verbindung 20 Razemat Sm. P. = 67°.	68°	1.297	284.3	254	33.42
50 aktive Verbindung 50 Razemat Sm. P. = 81°.	82°	1.273	162.0	249	18.69
Razemat Sm. P. = 84°.	85°	1.277	125.0	250	14.46

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18° bezogen. Die Aichungsdaten für die Reibungsröhren sind bei der aktiven Verbindung dieselben wie bei Tabelle 4, für die übrigen Substanzen dieselben wie bei Tabelle 3.

vom festen in den flüssigen Zustand nicht beobachten kann. Sein Schmelzpunkt lässt sich vielmehr nur auf die Art bestimmen, dass man die Thermometerkugel vollständig in die zu bestimmende Substanz eintaucht.

Eine Erweiterung der angegebenen Bestimmungen nahm ich durch Untersuchung des Diacetyl-d-Weinsäuredimethylesters und des Diacetyltraubensäuredimethylesters vor. Diese Stoffe

Tabelle 6.

Innere Reibung des Diacetyl-d-Weinsäuredimethylesters und des Diacetyltraubensäuredimethylesters sowie von Gemischen beider bei 104°.

Untersuchter Stoff	Spezifisches Gewicht	Durchflusszeit in Sekunden	Angewandter Druck in mm Wasser	η Wasser von 25° = 1
Aktive Verbindung	1.151	67.22	316	6.933
40 aktive Verbindung 60 Razemat	1.144	67.33	314	6.912
10 aktive Verbindung 90 Razemat	1.144	65.03	314	6.666
Razemat	1.153	65.47	316	6.764

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18° bezogen. Die Aichung der Reibungsröhre erfolgte mit Wasser und Anilin bei 25°. Die Durchflusszeiten waren für

Wasser ohne Druck = 35.45 Sekunden
Anilin ohne Druck = 143.2 „
Anilin mit einem Druck = 45.08 „
von 280 mm Wasser.
Spezifisches Gewicht des Anilins = 1.0214.

sind aus dem d-Weinsäuredimethylester und dem Traubensäuredimethylester leicht herzustellen, indem man letztere durch Erhitzen auf dem Wasserbad unter Verwendung des Rückflusskühlers mit Acetylchlorid behandelt, das überschüssige Acetylchlorid im Vacuum abdestilliert und das erhaltene Präparat

aus Benzol umkristallisiert. Die erhaltenen Stoffe zeigen einen scharfen Schmelzpunkt und sind gegen Wasser bei weitem nicht so empfindlich wie die ursprünglichen Ester.

Tabelle 7.

Innere Reibung des Diacetyl-d-Weinsäuredimethylesters und des Diacetyltraubensäuredimethylesters sowie von Gemischen beider bei ihren Schmelzpunkten.

Untersuchter Stoff	Temperatur	Spezifisches Gewicht	Durchflusszeit in Sekunden	Angewandter Druck in mm Wasser	η Wasser von $25^0 = 1$
Aktive Verbindung Sm. P. = 103°	104°	1.151	67.62	316	6.933
40 aktive Verbindung 60 Razemat Sm. P. = 90.5°	91.5°	1.154	98.71	317	10.21
10 aktive Verbindung 90 Razemat Sm. P. = 83.5°	85°	1.171	129.3	321	13.57
Razemat Sm. P. = 84°	85°	1.171	127.7	321	13.40

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18° bezogen. Die Aichungsdaten für die Reibungsröhre sind dieselben wie bei Tabelle 6.

Die Resultate der Untersuchungen bei konstanter Temperatur, 1° über dem Schmelzpunkt des höchstschmelzenden Stoffes — der hier die aktive Verbindung ist — (Tabelle 6) zeigen dieselbe Erscheinung wie bei den nicht diacetylierten Verbindungen, nämlich im allgemeinen Uebereinstimmung. Kleinere Schwankungen sind auch hier vorhanden. Die Messungen bestätigen also die aus dem Verhalten der einfacheren Ester gezogenen Schlüsse.

Tabelle 7 zeigt die Werte für die innere Reibung bei den Schmelzpunkten der diacetylierten Ester. Die erhaltenen Zahlen gehen des geringeren Temperaturintervalls halber nicht so weit auseinander wie die auf Tabelle 5 angegebenen, auch sind sie der höheren Temperatur entsprechend keine so abnorm grossen.

Erwähnen will ich noch eine Beobachtung von Ringer[1]) der aus der geringen Aenderung der Schmelztemperatur beim Zusatz eines Antipoden zum Razemat beziehungsweise aus der starken Abflachung der Schmelzkurve des Razemats schloss, dass letzteres bei seinem Schmelzpunkt bis zu einem gewissen Grade in die beiden aktiven Formen dissoziiert ist.

Im Anschluss hieran untersuchte ich die Verbindungen, welche p-Toluidin mit Phenol, p-Toluidin mit α-Naphtol und α-Naphtylamin mit Phenol geben. Die Charakterisierung der durch Mischen äquimolekularer Mengen obiger Paare entstehenden Substanzen als wirkliche Verbindungen ist von J. C. Philip[2]) durch Bestimmung der Schmelzpunktskurven erreicht worden. Die Gefrierpunktskurven für Gemische zweier Stoffe bestehen aus zwei Zweigen, die sich im eutektischen Punkt schneiden. Bei einer Verbindung kommt jedoch ein Zwischenstück hinzu, das bei den obengenannten Verbindungen ein Maximum hat. Dieses Maximum erreicht nach Roozeboom das Zwischenstück da, wo das Gemisch in seiner Zusammensetzung mit der Formel der Verbindung übereinstimmt. Als Schmelzpunkte der obigen Verbindungen ergeben sich p-Toluidin-Phenol Sm. P. $= 29^0$, p-Toluidin-α-Naphtol Sm. P. $= 53.5^0$ und α-Naphtylamin-Phenol Sm. P. $= 26^0$.

[1]) Rec. trav. chem. des Pays-Bas, XXI, 374.

[2]) Proceedings Chem. Soc. 19, S. 143, Referat im Zentralblatt 1903, II, S. 7.

Tabelle 8.

Innere Reibung von p-Toluidin, α-Naphtylamin, Phenol und α-Naphtol sowie von Gemischen derselben.

Untersuchter Stoff	Temperatur	Spezifisches Gewicht	Durchflusszeit in Sekunden	η Wasser von $25^0 = 1$
p-Toluidin Sm. P. = 45°	46° 95°	0.971 0.928	36.29 16.78	2.076 0.9175
α-Naphtylamin Sm. P. = 49.5°	51°	1.098	180.6	11.69
Phenol Sm. P. = 43°	44° 46° 51°	1.059 1.058 1.043	76.26 71.31 60.53	4.758 4.446 3.719
α-Naphtol Sm. P. = 94°	95°	1.092	52.74	3.393
p-Toluidin 50 Mol. Phenol 50 Mol. Sm. P. = 27.5°	28.5° 30° 46°	1.016 1.015 1.006	168.1 156.2 82.07	10.07 9.342 4.864
p-Toluidin, 95 Mol. Phenol 5 Mol. Sm. P. = 42°	43° 46°	0.970 0.965	43.08 40.24	2.462 2.288
p-Toluidin 5 Mol. Phenol 95 Mol.	46°	1.047	76.61	4.726
p-Toluidin 50 Mol. α-Naphtol 50 Mol. Sm. P. = 52°	53° 69.5° 95°	1.058 1.046 1.023	160.2 85.70 43.24	9.986 5.284 2.606
α-Naphtylamin 50 Mol. Phenol 50 Mol. Sm. P. = 26°	27° 51°	1.100 1.075	603.5 155.6	39.12 9.858

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18° bezogen. Die Aichung der Reibungsröhre erfolgte mit Wasser bei 25°. Die Durchflusszeit war 16.97 Sekunden.

Bei allen dreien handelt es sich um Verbindungen, die durch das Zusammentreten je einer Komponente sehr schwach basischer und je einer sehr schwach saurer Natur entstehen, sodass ein ganz oder teilweise eintretender Zerfall im geschmolzenen Zustande zu erwarten ist. Meine Bestimmungen beabsichtigten einen etwaigen Nachweis in dieser Richtung.

Tabelle 9.

Innere Reibung von Gemischen von p-Toluidin, α-Naphtylamin, Phenol und α-Naphtol bei den Schmelzpunkten der höchstschmelzenden Komponente.

Untersuchter Stoff	Temperatur	Spezifisches Gewicht		η	
		gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
p-Toluidin 50 Mol. Phenol 50 Mol.	46°	1.06	1.015	4.864	3.261
p-Toluidin 50 Mol. α-Naphtol 50 Mol.	95°	1.023	1.010	2.606	2.156
α-Naphtylamin 50 Mol. Phenol 50 Mol.	51°	1.075	1.071	9.858	7.71

Tabelle 8 zeigt die direkt gefundenen Werte. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts erfolgte in gleicher Weise wie bei den Weinsäureestern, die Bestimmung der inneren Reibung in einer gewöhnlichen Reibungsröhre ohne Anwendung von Druck.

Auf Tabelle 9 sind die Werte der inneren Reibung für verschiedene Gemische, alle in äquimolekularem Verhältnis, angegeben und zwar für eine Temperatur, die dicht über dem Schmelzpunkt der höchstschmelzenden Komponente liegt. Da-

neben finden sich die Werte, die sich aus den bei derselben Temperatur gefundenen Reibungskonstanten der einzelnen Bestandteile berechnen lassen. Letztere Werte sind stets erheblich niedriger als die beobachteten, woraus hervorgeht, dass die Verbindung zum mindesten teilweise noch undissoziiert in dem Schmelzflusse existiert.

Der für das Gemisch von p-Toluidin und α-Naphtol gefundene Wert liegt bedeutend näher an dem berechneten wie die übrigen. Eine Erklärung hierfür ist darin zu suchen, dass hier die Reibungsbestimmung bei höherer Temperatur (95°) erfolgte, wo naturgemäss schon deshalb die Dissoziation eine grössere sein muss.

Das Resultat dieser Bestimmungen ist allerdings nur ein qualitativer Nachweis dafür, dass p-Toluidin-Phenol, p-Toluidin-α-Naphtol und α-Naphtylamin-Phenol auch im flüssigen Zustand noch als Verbindungen vorhanden, wahrscheinlich jedoch schon weitgehend dissoziiert sind. Weitere Untersuchungen in dieser Hinsicht, insbesondere in der Richtung, bei welcher Temperatur die Dissoziation eine vollständige wird, sind von anderer Seite beabsichtigt.

Eine neuere Arbeit von Kremann[1]) berechnet den Dissoziationsgrad ähnlicher Verbindungen aus der Abflachung der Schmelzkurve, indem der Wert für die molekulare Schmelzpunktserniedrigung der reinen undissoziierten Verbindung aus der Schmelzwärme abgeleitet wird.

Die α-Aldoxime treten nach neueren Untersuchungen[2]) in zwei Modifikationen auf. Eine davon, und zwar die mit dem

[1]) Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch., mathem.-naturw. Kl. CXIII, Abt. II, 7. Juli 1904, Referat im Physiko-Chem. Centralblatt I, S. 702.

[2]) Beckmann, Berliner Berichte 37, S. 3042.

höheren Schmelzpunkt, ist bei weitem die beständigste. Dann tritt noch eine von niedrigerem Schmelzpunkt auf, die im allgemeinen nicht leicht darzustellen ist, besonders, da sie sich sehr leicht in die hochschmelzende Modifikation umwandelt.

Die ebengenannten Modifikationen hat Lommel[1]) bei einigen Oximen untersucht, sie haben bis jetzt keine verschiedenen Derivate ergeben. Es scheinen also diese Oxime in je zwei Formen aufzutreten, die zu einander im Verhältnis monotroper Formen stehen, derart, dass das höher schmelzende die allein beständige Form darstellt. In diese Verhältnisse war eine gewisse Unsicherheit noch durch den Umstand gekommen, dass noch eine dritte Form auftrat, die sich aber schliesslich als eine wasserhaltige Modifikation des beständigeren Oxims herausstellte. Durch das Zusammenfallen der Schmelzpunkte des niedriger schmelzenden und des wasserhaltigen α-Anisaldoxims sind diese Verhältnisse noch verschleiert worden.

Ich habe nun mit den höher schmelzenden und den wasserhaltigen, teilweise auch den niedriger schmelzenden Modifikationen Bestimmungen der inneren Reibung vorgenommen. Dies geschah einerseits, weil andere physikalische Konstanten zur Untersuchung der genannten Stoffe nicht zur Verfügung stehen, und andererseits, weil die Anwendung chemischer Methoden hierbei mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist. Bei dem relativ hohen Molekulargewicht der in Betracht kommenden Stoffe hat nämlich die Bestimmung eines etwaigen Wassergehalts keinen Anspruch auf allzugrosse Genauigkeit. Ferner stört wesentlich die leichte Umwandelbarkeit des niedriger schmelzenden Oxims in das beständige. Diese beiden hindernden Umstände haben sich naturgemäss auch bei meinen Untersuchungen geltend gemacht.

[1]) Lommel, Beiträge zur Kenntnis der Aldoxime usw., Dissertation, Leipzig 1902.

Ich untersuchte zuerst das höher schmelzende α-Benzaldoxim (Sm.-P. = 34.5 °). Die Untersuchungen fanden, was die

Tabelle 10.

Innere Reibung des höher schmelzenden α-Benzaldoxims bei Material verschiedener Herkunft bei 36°.

Nummer der Probe	Herkunft des untersuchten Stoffs	Spezifisches Gewicht	Durchflusszeit in Sekunden	Angewandter Druck in mm Wasser	η Wasser von 25° = 1
1.	von Brinkmann hergestellt, ca. 1½ Jahre alt	1.150	87.55	183	14.52
2.	von Kahlbaum, auf einem Tonteller abgepresst	1.150	86.85	183	14.41
3.	von Kahlbaum, auf einem Tonteller abgepresst und mehrere Tage im evakuierten Exsikkator aufbewahrt	1.150	87.35	183	14.49
4.	von Kahlbaum, im Vakuum destilliert	1.150	88.89	183	14.74
5.	selbst hergestellt, mehrfach aus Benzol umkristallisiert	1.150	88.90	183	14.74

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18° bezogen. Die Aichung der Reibungsröhre erfolgte mit Wasser und Anilin bei 25°. Die Durchflusszeiten waren für

Wasser ohne Druck = 16.97 Sekunden
Anilin ohne Druck = 68.09 „
mit einem Druck
von 167 mm Wasser = 26.96 „
Spezifisches Gewicht des Anilins = 1.0214.

Bestimmung der inneren Reibung und des spezifischen Gewichts betrifft, in gleicher Weise wie bei den vorher behandelten Weinsäureestern statt. Tabelle 10 verfolgt den Zweck,

zu zeigen, wie gross die Unterschiede in den Reibungskonstanten bei Substanzen von verschiedener Herkunft ausfallen. Es ergibt sich relativ gute Uebereinstimmung. Das Material No. 1 war von Brinkmann hergestellt und etwa $1^1/_2$ Jahr alt, No. 2 war das käufliche von Kahlbaum nach Abpressen auf einem Tonteller, No. 3 dasselbe, abgepresst und mehrere Tage im evakuierten Exsikkator aufbewahrt. No. 4 gewann ich durch Destillieren von Kahlbaumschen Benzaldoxim unter vermindertem Druck, No. 5 hatte ich mir selbst nach dem allgemeinen Verfahren — Behandeln des Aldehyds mit Natronlauge und Hydroxylaminchlorhydrat und Fällen des Oxims mit eingeleitetem Kohlendioxyd — hergestellt und mehrfach aus Benzol umkristallisiert.

Ich bestimmte dann die innere Reibung von α-Benzaldoxim bei mehrfachem Zusatz von Wasser. Zu dem in der Reibungsröhre befindlichen Oxim wurde Wasser aus einer Pipette tropfenweise zugegeben. Die Grösse der Tropfen war verschiedenen Versuchen nach konstant $= {}^1/_{18}$ ccm, also rund $= {}^1/_{18}$ Gramm. Kontrollieren liess sich dies Verfahren durch Wägungen der verwendeten Pipette. Das eingetropfte Wasser wurde durch Schütteln und eine kleine Erhöhung der Badtemperatur in Lösung gebracht. Fand keine Auflösung mehr statt, so wurden die Messungen abgebrochen. Es sind somit die angegebenen Werte soweit fortgeführt, als noch Lösung erfolgte.

Tabelle 11 gibt die direkten Ablesungen an; auf Tabelle 12 sind dieselben so umgerechnet, dass sie mit einander vergleichbar sind, und zwar ist hier der Wasserzusatz in Molen angegeben, wobei die Menge des wasserfreien Oxims als ein Mol angenommen wird. Die auf Tabelle 12 unten stehenden Werte sind also die der inneren Reibung, die das Oxim zeigt, wenn es ein Maximum von Wasser aufgenommen hat. Dies

findet bei den untersuchten drei Proben ungefähr in der Nähe von einem halben Molekül Wasser statt, nämlich bei 0.44, 0.50 und 0.57. Aus dem verwendeten Verfahren ist ersicht-

Tabelle 11.

Innere Reibung des höher schmelzenden α-Benzaldoxims bei verschiedenem Wasserzusatz bei 36°.

Wasserzusatz in Gramm		Nummer und Gewicht der untersuchten Proben		
		I 2.95 g	II 3.40 g	III 3.32 g
0	Durchflusszeit	87.55	86.85	87.35
	η	14.52	14.41	14.49
$^1/_{18}$	Durchflusszeit	84.50	—	—
	η	14.02	—	—
$^2/_{18}$	Durchflusszeit	77.67	70.65	—
	η	12.88	11.71	—
$^3/_{18}$	Durchflusszeit	—	—	65.60
	η	—	—	10.88
$^4/_{18}$	Durchflusszeit	61.58	57.27	—
	η	10.22	9.499	—
$^5/_{18}$	Durchflusszeit	—	—	57.71
	η	—	—	9.574

Das spezifische Gewicht ist — auf Wasser von 18° bezogen — = 1.115, der angewandte Druck entspricht 183 mm Wasser. Die Aichungsdaten der Reibungsröhre sind dieselben wie bei Tabelle 10.

lich, dass bei dem tropfenweisen Wasserzusatz keine grössere Uebereinstimmung zu erwarten ist. Es scheint also die aufgenommene Wassermenge in einem stöchiometrischen Verhältnis zu dem Oxim zu stehen. Da aber aus dieser einen nicht ganz

unzweideutigen Beobachtung kein bestimmter Schluss zu ziehen war, zog ich noch ähnliche Stoffe zur Untersuchung heran.

Ich nahm hierzu zunächst das α-Anisaldoxim, welches sich bequem aus Anisaldehyd vermittelst der vorhin erwähnten allgemeinen Darstellungsmethode herstellen lässt. Tabelle 13

Tabelle 12.

Innere Reibung des höher schmelzenden α-Benzaldoxims bei verschiedenem Wasserzusatz bei 36°.

Der Wasserzusatz ist in Molen ausgedrückt, die Menge des Oxims wird als ein Mol angenommen.

Wasserzusatz in Molen	Innere Reibung der Proben No.		
	I	II	III
0	14.52	14.41	14.49
0.13	14.02	—	—
0.22	—	11.71	—
0.25	12.88	—	—
0.34	—	—	10.88
0.44	—	9.499	—
0.50	10.22	—	—
0.57	—	—	9.574

zeigt analog der für das α-Benzaldoxim gegebenen die etwas mehr abweichenden Werte für die innere Reibung dieses Oxims bei 65°, dicht über seinem Schmelzpunkt von 63.5°.

Auf Tabelle 14 ist eine ähnliche Reihe von Reibungsbestimmungen unter Wasserzusatz wie beim α-Benzaldoxim angegeben. Das Maximum der Wasseraufnahme stimmt fast

genau auf das Verhältnis von einem Molekül Oxim zu einem Molekül Wasser. Ferner stimmt der hier gefundene Wert für $\eta = 10.03$ gut mit dem von Brinkmann für das niedrig

Tabelle 13.

Innere Reibung des höher schmelzenden α-Anisaldoxims in verschiedenen Proben bei 65°.

Nummer der Probe	Bemerkungen	Spezifisches Gewicht	Durchflusszeit in Sekunden	Angewandter Druck in mm Wasser	η Wasser von $25^0 = 1$
1.		1.150	113.3	188	19.38
2.		1.150	116.3	188	19 90
3.		1.150	117.2	188	20.05
4.	dasselbe wie 3, mehrfach erkaltet gewesen	1.150	119.3	188	20.41
5.		1.150	88.44	281	19.03
6.	dasselbe wie 5, erkaltet gewesen	1.150	91.84	281	19.77
7.		1.150	88.03	281	18.94

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18° bezogen. Die Aichungsdaten für 1—4 sind dieselben wie bei Tabelle 10. Die Reibungsröhre für die Angaben bei 5—7 wurde mit Wasser und Anilin bei 25° geaicht. Die Durchflusszeiten waren für

Wasser ohne Druck = 15.96 Sekunden
Anilin ohne Druck = 64.91 „
Anilin mit einem Druck von 250 mm Wasser = 21.73 „
Spezifisches Gewicht des Anilins = 1.0241.

schmelzende Oxim bei derselben Temperatur gemessenen von $\eta = 9.804$ überein. (Dieser Wert deckt sich nicht mit den direkten Angaben von Brinkmann, ich musste denselben, um ihn zum Vergleich heranziehen zu können, umrechnen, da die Brinkmannschen Zahlen nicht auf dieselbe Einheit bezogen

sind, wie die meinigen.) Diese Uebereinstimmung — ausserdem noch das auffallende äquimolekulare Verhältnis von Oxim zu Wasser — legten die Vermutung nahe, dass das niedrig schmelzende Oxim und das wasserhaltige identisch seien. Wie

Tabelle 14.

Innere Reibung des höher schmelzenden α-Anisaldoxims bei verschiedenem Wasserzusatz bei 65°.

Wasserzusatz in		Spezifisches Gewicht	Durchflusszeit in Sekunden	Angewandter Druck in mm Wasser	η Wasser von $25^0 = 1$
Gramm	Molen				
0	0	1.150	116.3	188	19.90
$^1/_{18}$	0.15	1.150	111.3	188	19.04
$^2/_{18}$	0.30	1.150	98.77	188	16.90
$^3/_{18}$	0.45	1.150	94.82	188	16.23
$^4/_{18}$	0.60	1.150	88.69	188	15.18
$^6/_{18}$	0.89	1.150	66.46	188	11.37
$^7/_{18}$	1.04	1.150	58.60	188	10.03
$^8/_{18}$	1.19	1.150	57.29	188	9.804

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18° bezogen. Die Aichungsdaten der Reibungsröhre sind dieselben wie bei Tabelle 10.

Fickendey[1]) jedoch zeigte, lässt sich die Darstellung des niedrig schmelzenden Oxims sehr einfach durch rasches Abkühlen des Schmelzflusses des höher schmelzenden ausführen. Wird das so erhaltene niedrig schmelzende Oxim wieder geschmolzen, — bei 48° — so bilden sich meist sehr bald in der Schmelze Kristalle des höher schmelzenden, und die ganze

[1]) Dissertation, Leipzig 1904.

Tabelle 15.

Innere Reibung des α-Anisaldoxims bei verschiedener Behandlung.

Nummer der Probe		Art der Behandlung	Temperatur	Spezifisches Gewicht	Durchflusszeit in Sekunden	Angewandter Druck in mm Wasser	η Wasser von $25^0 = 1$
1.	a)	Einige Grad über dem Schmelzpunkt geschmolz.	65°	1.150	117.2	188	20.05
	b)	Durch Hinabgehen m. der Badtemperatur auf 48° abgekühlt	48°	1.150	324.6	188	55.54
	c)	bei — 8° abgekühlt und bei 56° im Verlauf von 2 Std. geschmolzen	48°	1.150	329.0	188	56.30
	d)	wieder auf 65° erwärmt	65°	1.150	119.3	180	20.41
2.	a)	nach vollständigem Schmelzen bei 48°	48°	1.150	236.9	281	50.98
	b)	wieder auf 65° erwärmt	65°	1.150	88.44	281	19.03
	c)	erkaltet und bei 65° geschmolzen	65°	1.150	91.84	281	19.77
	d)	auf 48° unterkühlt	48°	1.150	252.5(?)	281	54.34(?)
3.	a)	einige Grad über dem Schmelzpunkt geschmolz.	65°	1.150	88.03	281	18.94
	b)	auf 48° unterkühlt	48°	1.150	239.2	281	51.47

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18° bezogen. Die Aichungsdaten für 1 sind dieselben wie bei Tabelle 10, die für 2—3 dieselben wie bei Tabelle 13, 5—7.

Masse erstarrt wieder. Diese Erscheinung veranlasste mich zu einem Versuch, ob vielleicht auch die Schmelzflüsse beider Modifikationen verschieden seien, wofür ja die Konstante der inneren Reibung das gegebene Kriterium ist. Nach vielen vergeblichen Versuchen — die Ausscheidung von höher schmelzendem Oxim trat meist sofort ein und die gesamte Menge erstarrte — gelang es mir, in der Reibungsröhre selbst eine genügende Portion bei 48° vollständig zu schmelzen. Die erhaltenen Zahlen zeigen unzweideutig an, dass eine Verschiedenheit im geschmolzenen Zustand nicht besteht (Tabelle 15), woraus zu schliessen ist, dass die beiden Oxime im Verhältnis monotroper Formen zu einander stehen. Der Wert für das vollständig bei 48° geschmolzene Oxim (2a) ist fast gleich dem von 3b. Bei 1 sind zwar die bei 48° erhaltenen Werte (1b und 1c) erheblich höher, doch sind hier auch die bei 65° gefundenen höher wie bei 2 und 3. Die hohe Zahl für η bei 2d ist unsicher. Schliesslich genügt ja schon die Uebereinstimmung der Messungen 2 und 3, um beweisen zu können, dass das Oxim keine zwei verschiedenen Schmelzflüsse bildet.

Als dritten Stoff dieser Art untersuchte ich das α-Cuminaldoxim, ebenfalls dargestellt aus dem Aldehyd, Natronlauge und Hydroxylaminchlorhydrat. Die Ausbeute wird eine bessere, wenn der Zusatz der Hydroxylaminchlorhydratlösung zu dem stark abgekühlten Gemenge der beiden anderen Stoffe erfolgt. Das mit Kohlendioxyd ausgefällte Oxim wurde mehrfach aus Ligroin umkristallisiert, sein Schmelzpunkt war 58.5°—60.5°.

Tabelle 16 zeigt die Werte für seine innere Reibung bei Verwendung verschiedener Proben und verfolgt wie bei den vorher behandelten Oximen den Zweck, zu zeigen, welcher Massstab von Genauigkeit an die übrigen Messungen angelegt werden darf.

Sodann wurde die Veränderung der inneren Reibung des α Cuminaldoxims bei verschiedenem Wasserzusatz untersucht. Tabelle 17 gibt die direkten Beobachtungen, Tabelle 18 zeigt dieselben so umgerechnet, dass sie vergleichbar sind. Die

Tabelle 16.

Innere Reibung des höher schmelzenden α-Cuminaldoxims in verschiedenen Proben bei 61°.

Nummer der Probe	Bemerkungen	Spezifisches Gewicht	Durchflusszeit in Sekunden	Angewandter Druck in mm Wasser	η Wasser von $25^0 = 1$
1.	Sm. P. = 59.5°	0.989	95.69	163	14.08
2.	dasselbe wie 1, nach dem Abkühlen neu geschmolzen	0.989	97.38	163	14.33
3.	Sm. P. = 58.5°	0.989	93.28	163	13.73
4.	Sm. P. = 60.5°	0.989	169.8	290	13.17

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18° bezogen. Die Aichungsdaten für 1—3 sind dieselben wie bei Tabelle 10. Die Reibungsröhre für 4 wurde mit Wasser und Anilin bei 25 geaicht. Die Durchflusszeiten waren für

Wasser ohne Druck = 40.18 Sekunden
Anilin ohne Druck = 159.7 „
Anilin mit einem Druck von 300 mm Wasser = 50.56 „

zuletzt mitgeteilten Zahlen geben einmal die Werte für die Menge Wasser, die das Oxim im Maximum aufzunehmen imstande ist (bei I 0.43, bei II 0.37 Mol.) und zweitens die für die innere Reibung, die es dann zeigt (bei $\eta = 10{,}30$, bei II $\eta = 10.82$, beides bei 61° gemessen). Letztere Werte sind bei beiden Proben ziemlich die gleichen — zum mindesten stehen sie zu den Reibungswerten des wasserfreien Oxims in demselben

Verhältnis — und liefern hierdurch eine Bestätigung dafür, dass die Wasseraufnahme bei beiden Versuchen nicht nur gleichmässig erfolgt, sondern auch zu demselben Endprodukt führt.

Das aufgenommene Wasser steht hier unzweideutig in keinem einfachen ganzzahligen stöchiometrischen Verhältnis zum Oxim. Das anscheinend einfache stöchiometrische Verhältnis vom Wasser zum α-Benzaldoxim beziehungsweise α-Anisaldoxim ist also wohl nur ein zufälliges, besonders da nach der Versuchsanordnung die Abmessung der Wasserquantität keine allzu genaue ist.

Tabelle 17 und 18 geben ferner noch die Daten für die innere Reibung von α-Cuminaldoxim mit verschiedenem Wassergehalt dicht bei den Schmelzpunkten der betreffenden Gemische, Die Schmelzpunkte liegen je einen Grad unter den Untersuchungstemperaturen.

Tabelle 19 zeigt die innere Reibung von α-Cuminaldoxim, welches vorher unter Wasser geschmolzen worden war. Diese Werte stimmen mit denen überein, die ich vorher durch allmähliches Hinzufügen von Wasser bei dem maximalen Gehalt an diesem erhielt.

Es hat also den Anschein, dass wir es bei den wasserhaltigen Oximen mit festen Lösungen zu tun haben. Ihr Schmelzpunkt ist der Punkt, wo zwischen wasserhaltigem festen Oxim und einer Lösung von Wasser in flüssigem Oxim Gleichgewicht besteht. Dies erklärt auch die Gewinnung des wasserhaltigen Oxims durch einfaches Schmelzen des wasserfreien unter Wasser.

Von den vielen Besonderheiten, die der Schwefel in seinem Verhalten zeigt, ist eine der auffallendsten wohl die Veränderung, die er in seinem Schmelzflusse bei steigender Temperatur erleidet, und ausserdem seine Fähigkeit, je nach Art der Ab-

Tabelle 17.

Innere Reibung des höher schmelzenden α-Cuminaldoxims bei Zusatz von verschiedenen Mengen Wasser.

Wasserzusatz in Gramm		Nummer und Gewicht der Proben		
		I. 3.21 g bei 61°	II. 5.42 g bei 61°	II. 5.42 g dicht über den Schmelzpunkten
0	Durchflusszeit	93.20	169.8	169.8 bei 61°
	η	13.73	13.17	13.17
$^1/_{18}$	Durchflusszeit	84.52	161.5	224.4 bei 54.5°
	η	12.44	12.56	17.45
$^2/_{18}$	Durchflusszeit	74.55	153.2	253.6 bei 51°
	η	10.97	11.91	19.72
$^3/_{18}$	Durchflusszeit	69.92	144.6	265.9 bei 49°
	η	10.29	11.25	20.67
dasselbe einen Tag später untersucht	Durchflusszeit	70.97	—	—
	η	10.44	—	—
$^4/_{18}$	Durchflusszeit	69.96	139.2	254.1 bei 49°
	η	10.30	10.82	19.76

Das spezifische Gewicht — auf Wasser von 18° bezogen — ist überall = 0.989 gesetzt. Der angewandte Druck war bei I 163 mm Wasser, bei II 290 mm. Die Aichungsdaten für I sind dieselben wie bei Tabelle 10, die für II dieselben wie bei Tabelle 16, 4.

kühlung eine verschiedene Form anzunehmen. Von besonderem Interesse sind ferner die von Gernez[1]) ausgeführten Untersuchungen über die Kristallisationsgeschwindigkeit des unter-

Tabelle 18.

Innere Reibung des höher schmelzenden α-Cuminaldoxims bei verschiedenem Wasserzusatz.

Die zugesetzte Wassermenge ist in Molen angegeben, die Menge des Oxims wird als ein Mol angenommen.

Wasserzusatz in Molen	Innere Reibung der Proben No.		
	I	II	
	bei 61°	bei 61°	dicht über den Schmelzpunkten
0	13.73	13.17	13.17 bei 61°
0.09	—	12.56	17.45 bei 54.5°
0.16	12.44	—	—
0.19	—	11.91	19.72 bei 51°
0.28	—	11.25	20.67 bei 49°
0.31	10.29 (einen Tag später 10.44)	—	—
0.37	—	10.82	19.76 bei 49°
0.43	10.30	—	—

kühlten geschmolzenen Schwefels. Das Festwerden desselben schreitet hiernach mit verschiedener Geschwindigkeit fort je nach der Behandlung, die der Schwefel vorher erfahren hat. Sie erweist sich nämlich nicht nur von dem Grade der Unter-

[1]) C. r. 97, S. 1298, 1883 und Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie II. Aufl. II, 2, S. 466.

kühlung abhängig, sondern auch noch von der Temperatur, bei welcher der Schwefel geschmolzen wurde, von der Dauer der Erhitzung und Unterkühlung sowie von der Art des entstehenden Schwefels.

Für eine Erklärung dieses Verhaltens kommt die Erscheinung in Betracht, dass fremde Stoffe im allgemeinen die Kristallisationsgeschwindigkeit — und zwar kolligativ — erniedrigen.[1])

Tabelle 19.

Innere Reibung des höher schmelzenden α-Cuminaldoxims, vorher unter Wasser geschmolzen.

Bemerkungen	Temperatur	Spezifisches Gewicht	Durchflusszeit in Sekunden	Angewandter Druck in mm Wasser	η Wasser von $25^0 = 1$
	49°	0.989	263.7	290	20.50
	61°	0.989	144.1	290	11.20
einen Tag später	49°	0 989	266.2	290	20.70

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18° bezogen. Die Aichungsdaten der Reibungsröhre sind dieselben wie bei Tabelle 16,4.

Smith und Holmes[2]) haben nun nach Ausarbeitung einer Methode zur analytischen Messung des amorphen Schwefels Bestimmungen seines Molekulargewichts vorgenommen, wobei sie sich als Lösungsmittel des geschmolzenen gewöhnlichen Schwefels bedienten. Die von ihnen gemachten Messungen zeigen in der Tat, dass dies möglich ist, dass sich also der amorphe Schwefel dem gewöhnlichen gegenüber wie ein fremder Stoff verhält.

[1]) v. Pickardt: Die molekulare Erniedrigung der Kristallisationsgeschwindigkeit u. s. w. Zeitschr. f. physikal. Chemie 42, S. 17.

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 42, S. 469.

Das Molekulargewicht des amorphen Schwefels ergibt sich entsprechend der Formel S_8.

Ich versuchte nun, einen Nachweis des amorphen Schwefels im geschmolzenen oktaedrischen durch Bestimmungen der Konstanten der inneren Reibung zu erbringen. Wenn auch auf diese Art ein Nachweis wohl nur qualitativer Natur sein konnte, so hatte er den Vorteil, dass er eine analytische Bestimmung des amorphen Schwefels durch Auswaschen des übrigen mit Schwefelkohlenstoff umging. Ein Vorteil ist dies insofern, als noch nicht einwandfrei feststeht, dass es nur eine Modifikation des amorphen Schwefels, und zwar die in Schwefelkohlenstoff unlösliche, gibt. Auch legt das auffallende Verhalten des Schwefels beim Erhitzen auf Temperaturen von ungefähr 200°, bei welchen er bekanntlich eine ganz abnorme Zähigkeit zeigt, eine Verwendung von Bestimmungen der inneren Reibung nahe.

Ich bestimmte zuerst die innere Reibung des Schwefels bei 121°, somit einen Grad über den Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels. Um es mit einer einheitlichen Form zu tun zu haben, benutzte ich Schwefel, der in Schwefelkohlenstoff gelöst gewesen und daher mit Sicherheit oktaedrischer war.

Bei dieser Gelegenheit versuchte ich nebenbei, die innere Reibung des oktaedrischen Schwefels bei 116° zu bestimmen, also einen Grad über seinem eigentlichen Schmelzpunkt, den man bekanntlich bei nicht gar zu langsamem Erhitzen leicht erhält. Diesen Versuch musste ich bald wieder aufgeben. Man braucht nämlich zur Bestimmung der inneren Reibung eine gewisse Substanzmenge, die bei meiner Versuchsanordnung der relativ hohen Dichte des Schwefels halber ungefähr 5 g betrug. Um aber diese Quantität zu schmelzen, ist — wenige Grade über 115° — sehr lange Zeit erforderlich, anderenfalls eine höhere Temperatur. In beiden Fällen ist Gelegenheit

genug zur Umwandlung des Schwefels in die monokline Form, denn der Umwandlungspunkt liegt bei 95.4°. Bestände also tatsächlich bei 116° ein Unterschied zwischen oktaedrischem und monoklinem Schwefel im Schmelzfluss, so dürfte er auf diesem Wege kaum nachzuweisen sein. Gleichwohl machte ich einen Versuch, die innere Reibung von bei 118° geschmolzenem oktaedrischen Schwefel — das Schmelzen erforderte 30 Minuten — zu bestimmen. Die Durchflusszeiten — bei 116° — waren wechselnd, und sehr bald erstarrte plötzlich die ganze Menge, ein Beweis dafür, dass ich es mit einem unterkühlten Schmelzfluss zu tun hatte.

Tabelle 20.

Innere Reibung des oktaedrischen Schwefels bei verschiedenen Versuchen bei 121°.

Nummer des Versuchs	Spezifisches Gewicht	Durchfluss-zeit in Sekunden	Angewandter Druck in mm Wasser	η Wasser von $25° = 1$
1.	1.830	40.30	300	10.97
2.	1.830	40.78	300	11.11
3.	1.830	66.44	502	10.90
4.	1.830	66.99	502	10.98

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18° bezogen. Die Aichungsdaten für 1—2 sind dieselben wie bei Tabelle 10, die für 3—4 dieselben wie bei Tabelle 6.

Bei 121° erhielt ich nun bei verschiedenen Versuchen (Tabelle 20) nicht dieselben Werte, es ergab sich $\eta = 10.97$, 11.11, 10.90, 10.98. Diese Schwankungen sind bei einem entschieden reinen Stoff viel zu gross, um innerhalb der Versuchs-

fehlergrenzen zu bleiben. Auf ihren wahrscheinlichen Grund komme ich später zurück.

Um nun etwaigen störenden Einflüssen dieser Art zu entgehen bestimmte ich jedesmal die innere Reibung des Schwefels bei 121° direkt nach dem Schmelzen, ehe ich den Schwefel — was in der Reibungsröhre selbst geschah — einer weiteren Behandlung unterzog. Da so dieselbe Schwefelportion mehrere Male untersucht werden musste, stellten sich häufig Störungen durch Verstopfung der Kapillare ein, sodass oft mehrere misslungene Versuche stattfanden, ehe verwertbare Resultate erhalten wurden.

Ich gebe auf Tabelle 21 die Zahlen an, die eine besonders durchsichtige Versuchsreihe ergeben hat. Der Schwefel wurde bei ca. 125° geschmolzen, und dann seine innere Reibung bei 121° bestimmt. Die angegebene Zahl ist der Durchschnitt aus 12 Messungen. Nach einstündigem Verbleiben bei 121° wurde die Messung wiederholt (Durchschnitt aus 6 Messungen), der Wert änderte sich nur unwesentlich. Dann wurde die ganze Reibungsröhre 6 Stunden lang auf ungefähr 200° erhitzt, und die Reibungsbestimmungen wieder bei 121° vorgenommen. Die angegebenen 8 Werte sind die Mittel aus je 3 Messungen, die Zeit zwischen den Messungen ist angegeben.

Die Tabelle 21 zeigt, dass sich eine Nachwirkung des Schmelzflusses von amorphem Schwefel, der bei 200° zu erwarten ist, nicht nur in den ersten Minuten bemerklich macht, wo vielleicht der ganze Inhalt der Reibungsröhre noch nicht die Temperatur von 121° angenommen hat, sondern ein dauernder bleibt. Die innere Reibung ist schon nach 15 Minuten eine konstante zu nennen, denn ihre Werte weichen von dem Durchschnitt aus den Bestimmungen, die nach Verlauf von 15 Minuten nach dem Erhitzen auf höhere Temperatur gemacht wurden, — 11.58 — nur noch wenig ab.

Ich versuchte nun, ob ich zu ähnlichen Ergebnissen gelangen würde, wenn ich zu einer Schmelze von oktraedrischem Schwefel eine Schwefelart hinzufügte, die entschieden amorph

Tabelle 21.

Innere Reibung des oktaedrischen Schwefels bei verschiedener Behandlung, gemessen bei 121°.

Art der Behandlung	Zeit nach dem Erhitzen auf 200° in Minuten	Durchflusszeit in Sekunden	η Wasser von 25° = 1
direkt nach dem Schmelzen	—	40.78	11.11
eine Stunde später	—	40.70	11.09
nach mehrstündigem Erhitzen auf ca. 200°	0—5	46.77	12.74
	5—10	44.17	12.03
	10—15	43.53	11.84
	15—25	42.77	11.65
	30—40	42.63	11.61
	40—50	42.50	11.57
	50—60	42.57	11.60
	nach 60	42.17	11.48

Das spezifische Gewicht ist — auf Wasser von 18° bezogen — = 1.830, der angewandte Druck entspricht 300 mm Wasser. Die Aichungsdaten der Reibungsröhre sind dieselben wie bei Tabelle 10.

war. Ich stellte sie mir her, indem ich zähflüssigen Schwefel durch Eingiessen in kaltes Wasser rasch abkühlte und nach dem Pulverisieren desselben durch Schwefelkohlenstoff den hierin löslichen Schwefel entfernte

Fügte ich zu geschmolzenem oktaedrischen Schwefel etwas von diesem amorphen, sodass der Gehalt des letzteren 10% betrug, so erhöhte sich die innere Reibung, wie die Angaben auf Tabelle 22 zeigen. Der oktaedrische Schwefel wurde

Tabelle 22.

Innere Reibung des oktaedrischen Schwefels bei Zusatz von amorphem Schwefel, gemessen bei 121°.

Nummer des Versuchs	Art der Behandlung des Schwefels	Durchflusszeit in Sekunden	η Wasser von $25^0 = 1$
1.	direkt nach dem Schmelzen	66.99	10 98
	nach Hinzufügen von 10% amorphem Schwefel	70.89	11.62
	nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 180°.	72.53	11.90
	erstarrt und wieder geschmolzen	72.45	11.88
2.	direkt nach dem Schmelzen	66.44	10.90
	nach Hinzufügen von 10% amorphem Schwefel	67.98	11.15

Das spezifische Gewicht ist — auf Wasser bezogen — = 1.830, der angewandte Druck entspricht 502 mm Wasser. Die Aichungsdaten der Reibungsröhre sind dieselben wie bei Tabelle 6.

direkt nach dem Schmelzen untersucht, dann der amorphe hinzugefügt und die innere Reibung wieder bestimmt. Hierauf wurde — nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 180° — eine weitere Bestimmung vorgenommen (Tabelle 22, 1) und nach dem Erstarren und Wiederschmelzen die Bestimmung wiederholt. Es zeigt sich hier eine entschiedene Erhöhung der inneren Reibung

durch den Zusatz, doch wird dieselbe durch Erhitzen auf 180° noch weiter gesteigert. Bei einem anderen Versuch (Tabelle 22, 2) war die Erhöhung der inneren Reibung nicht so stark.

Ich konnte die Reibungsbestimmungen trotz der durch den zehnprozentigen Zusatz vergrösserten Menge des in der Reibungsröhre befindlichen Schwefels ruhig vornehmen, ohne eine Korrektur für die hierdurch entstehende Niveauveränderung anbringen zu müssen weil ich die Bestimmungen mit einem Druck vornahm, der 300 beziehungsweise 500 mm Wassersäule entsprach.

Das Resultat dieser Untersuchungen ist eine Bestätigung der Beobachtungen von Gernez, sowie von Smith und Holmes, dass sich nämlich der amorphe Schwefel dem gewöhnlichen gegenüber auch in geschmolzenem Zustand wie ein fremder Stoff verhält, mit anderen Worten, dass die Fähigkeit des Schwefels, in verschiedenen Formen aufzutreten, nicht auf den festen Zustand beschränkt ist, sondern auch im flüssigen Zustand besteht. Allerdings lässt sich nicht daraus ersehen, wieviel Formen des flüssigen Schwefels existieren.

Hierdurch erklärt es sich auch, dass ich anfangs verschiedene Werte für die innere Reibung des Schwefels fand, wenn ich nicht darauf geachtet hatte, was vorher mit ihm vorgegangen war. Denn der Schwefel, der mehrfach geschmolzen worden war, zeigte nachher stets eine grössere innere Reibung wie der frisch geschmolzene. Es hatte sich eben teilweise amorpher Schwefel bilden können.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

1. Die molekulare innere Reibung einer Mischung von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid entspricht bei dem Schmelzpunkt der höchstschmelzenden Komponente (des Quecksilberjodids) dem Wert, der sich nach der Mischungsregel aus den Konstanten der inneren Reibung der einzelnen Komponenten bei dieser Temperatur berechnen lässt (S. 1—15).

2. Die Untersuchungen der inneren Reibung von Gemischen von d- und l-Weinsäuredimethylester und von d- und l-Diacetylweinsäuredimethylester ergeben keinen Unterschied zwischen den geschmolzenen Antipoden und dem geschmolzenen Razemat (S. 15—23).

3. Die Verbindungen von p-Toluidin mit Phenol, p-Toluidin mit α-Naphtol und α-Naphtylamin mit Phenol sind auch im geschmolzenen Zustand zum mindesten teilweise noch als unzerfallene Verbindungen vorhanden (S. 23—26).

4. α-Benzaldoxim, α-Anisaldoxim und α-Cuminaldoxim vermögen je eine bestimmte Menge Wasser aufzunehmen, wobei man bei verschiedener Art der Zuführung dieses Wassers stets zu demselben Produkt gelangt. Die aufgenommene Wassermenge steht in keinem einfachen stöchiometrischen Verhältnis zur Menge des Oxims (S. 26—37).

5. Die Schmelzflüsse des α-Anisaldoxims haben dieselbe innere Reibung, gleichviel ob man von der höher schmelzenden oder von der niedriger schmelzenden Modifikation ausgeht (S. 34—35).

6. Die innere Reibung des Schwefels, dicht über seinem Schmelzpunkt gemessen, vergrössert sich bei längerem Erhitzen,

besonders auf Temperaturen von ungefähr 200°. Ein Zusatz von amorphem Schwefel zu geschmolzenem oktaedrischen erhöht ebenfalls dessen innere Reibung. Es bestätigt dies die Resultate der Arbeiten von Gernez und von Smith und Holmes, dass der amorphe Schwefel sich auch im flüssigen Zustand dem geschmolzenen gewöhnlichen Schwefel gegenüber wie ein fremder Stoff verhält (S. 37—46).

Die vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. Beckmann,

erlaube ich mir meinen verbindlichsten Dank für das mir stets bewiesene Wohlwollen auszusprechen.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Privatdozenten Dr. Beck, unter dessen Leitung ich dieselbe ausführte, und der mich hierbei jederzeit mit Rat und Tat bereitwilligst unterstützte. Ihm sei hierfür auch an dieser Stelle mein herzlichster Dank ausgesprochen.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Christian Günther Treitschke, evangelischer Konfession, wurde am 9. Januar 1877 zu Erfurt als ältester Sohn des Brauereibesitzers Friedrich Treitschke daselbst geboren. Von 1883 bis 1886 besuchte ich die Städtische Vorschule für die höheren Lehranstalten, von 1886 ab das Kgl. Gymnasium zu Erfurt, welches ich Ostern 1895 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich besuchte dann vom Sommer-Semester 1895 bis zum Sommer-Semester 1896 die Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg als Studierender der Chemie und genügte vom Oktober 1896 bis zum Oktober 1897 meiner Militärpflicht in Oldenburg. Dann besuchte ich die Ludwig-Maximilians-Universität zu München, und zwar im Winter-Semester 1897/98 als Studierender der Rechte und vom Sommer-Semester 1898 bis zum Sommer-Semester 1901 als Studierender der Chemie. Vom Winter-Semester 1901/02 bis zum Sommer-Semester 1904 besuchte ich die Universität Leipzig, ebenfalls als Studierender der Chemie und bestand hier im Winter-Semester 1902/03 das Verbandsexamen.

Ich hörte Vorlesungen und besuchte Praktika folgender Herren:

in Strassburg: Fittig, Braun,

in München: v. Sicherer, Hellmann, Grueber, v. Baeyer, v. Lommel, v. Groth, v. Zittel, Hilger, Thiele, Grätz, Hofmann, Willstätter, Rothmund, Dieckmann,

in Leipzig: Beckmann, Credner, Wiener, Fischer, Luther, Bodenstein.